



УДК 519.6

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ОКСИДОМ ЦИНКА

## REQNUMERICAL SIMULATION OF HYDROGEN SULFIDE ABSORPTION BY SORBENT BASED ON OXIDE ZINC

**Каграманов Юрий Александрович**, аспирант кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: KagramanovYA@yandex.ru

**Лабинцев Егор Сергеевич**, аспирант кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

**Yuri A. Kagramanov**, Post graduate student, Department «Thermo energetics and technics», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg, Russia. E-mail: KagramanovYA@yandex.ru

**Egor S. Labintsev**, ., Post graduate student, Department «Thermo energetics and technics», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg, Russia.

**Аннотация:** В статье приводятся данные моделирования поглощения сероводорода в слое оксида цинка, проведенные на основе метода сплошных сред и закона трения частиц Гидаспова, а так же кинетической модели Аррениуса. Приводятся результаты численного решения задачи, в которой газ, состоящий из азота и сероводорода, проходит через слой частиц оксида цинка, в результате чего сероводород задерживается в слое, а на поверхности частиц оксида цинка образуется слой сульфида цинка. Рассматривается уменьшение массы оксида цинка в аппарате в зависимости от: расходов газа, проходящего через аппарат, температуры газа, от диаметра частиц порошка оксида цинка, от концентрации сероводорода в газе. Результаты моделирования сравниваются с экспериментальными данными, описанными в [6].

**Abstract:** Numerical simulation of hydrogen sulfide absorption by sorbent based on zinc oxide are presented in the article. Simulations were based on Euler-Euler continuous model with the Gidaspow friction law. Arrhenius laminar kinetic model was used. In current purpose mixture of nitrogen and hydrogen sulfide was injecting in bed with zinc oxide particles. As a result hydrogen sulfide was trapped inside the bed and zinc sulfide was appeared on the surface of particles. The dependences of sorbent weight from gas mass flow, gas temperature, sorbent diameter, hydrogen sulfide concentration. Results were also compared with experimental data from [6].

**Ключевые слова:** модель Эйлера, закон трения Гидаспова, гетерогенная реакция, поглощение сероводорода, оксид цинка

**Key words:** euler model, gidaspow frictional law, heterogeneous reaction, hydrogen sulfide absorption, zinc oxide.

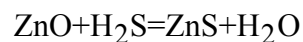
### ВВЕДЕНИЕ

(одна строка 6 рт)

Сорбенты на основе оксида цинка активно используются в системах тонкой сероочистки, позволяя очищать синтез газ от сероводорода до 1-100 ppm, что необходимо для работы газовой турбины в парогазовых циклах с внутрицикловой газификацией твердых топлив [1, 2, 3]. Для расчетов узлов системы тонкой сероочистки газов необходима компьютерная модель, которая могла бы подробно описывать химические реакции в многофазных дисперсных потоках. Такая модель заложена в основу пакета программ Ansys Fluent. Компьютерное моделирование гидродинамики

многофазных потоков и химических реакций в ней позволяет проводить расчеты реакторов разных типов (плотный слой, пузырьковый кипящий слой, циркуляционный кипящий слой), осуществлять подробную визуализацию процессов происходящих в них (распределение объемных долей фаз с течением времени, изменение поля скоростей фаз, распределение массовых и мольных долей продуктов и реагентов в объеме аппарата с течением времени) [4]. Осуществление расчетов для сложных систем возможно только после верификации компьютерного моделирования на более простых аналогах. В данной статье представлено сравнение

экспериментов, проведенных на аппарате термогравиметрического анализа (ТГА) с кварцевым реактором, с результатами моделирования. В работах [5, 6, 7] показано, что реакция поглощения сероводорода оксидом цинка



является реакцией первого порядка и описывается моделью «стягивающегося ядра» (Shrinking Core Model) [8]. На рис.1 показана общая схема модели.

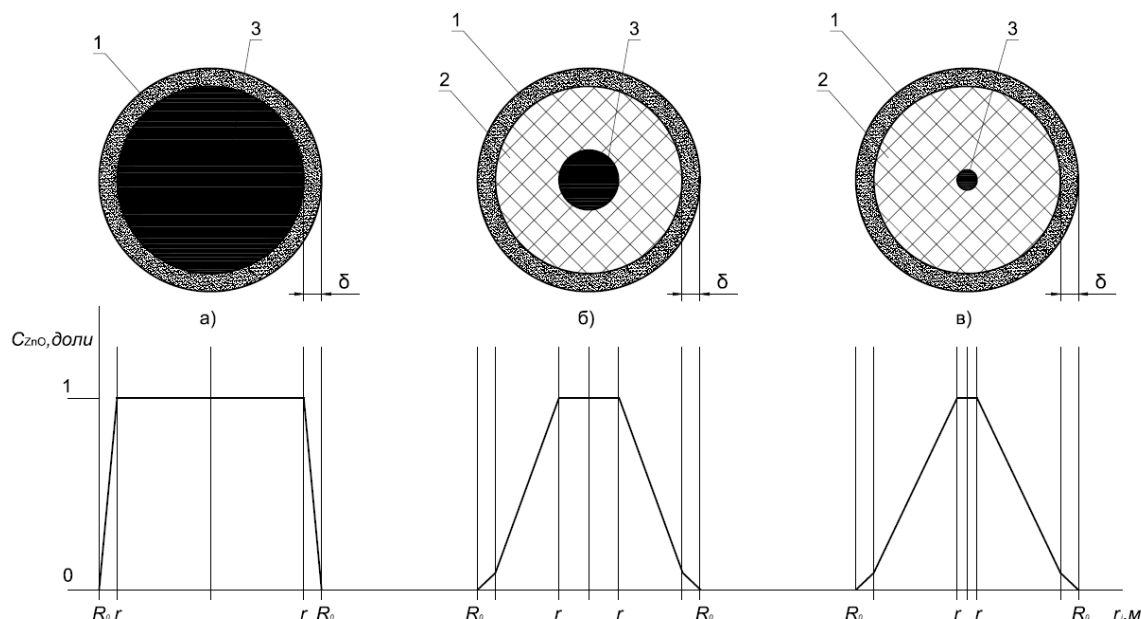


Рис.1. Схема модели уменьшающегося ядра (Shrinking Core Model). 1 – диффузионный слой газа, 2 – реакционный слой, состоящий из оксида и сульфида цинка, 3 – ядро, состоящее из оксида цинка.

Частица состоит из ядра с долей оксида цинка в нем 1, реакционного слоя, состоящего из сульфида цинка и оксида цинка и из слоя газа

вокруг частицы. Уравнение массообмена для этой модели может быть описано следующим выражением [8]:

$$j = k_S C_S S = \frac{D_E}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R_0}} (C_S - C_{Shell}) = \frac{D_g}{\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_0 + \delta}} (C_{Shell} - C_{Gas}),$$

где

$$k_S = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

С другой стороны, это же уравнение можно записать, как

$$\frac{dW}{S d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \text{ где}$$

$$S = \frac{3v_{of} \cdot V_{Cell}}{r} = \frac{3(1 - \varepsilon)V_{Cell}}{r}$$

Значение  $dW$  может быть зафиксировано чувствительными весами термогравиметрического анализатора. В экспериментальных исследованиях [6] через реактор внутренним диаметром 2 см продувался азот с содержанием сероводорода 200 – 1000 ppm. Реактор заполнялся слоем ZnO с высотой насыпного слоя 64 мм. Эксперименты проводились с варьированием диаметров сорбента в пределах 0,09 – 0,25 мм. По изменению массы засыпки в ТГА определялось значение прореагировавшего оксида цинка. Объемный расход газа 200 – 600 мл/мин. Температура в реакторе 300 – 600 °С. Принципиальная схема экспериментов приведена на рис. 2.

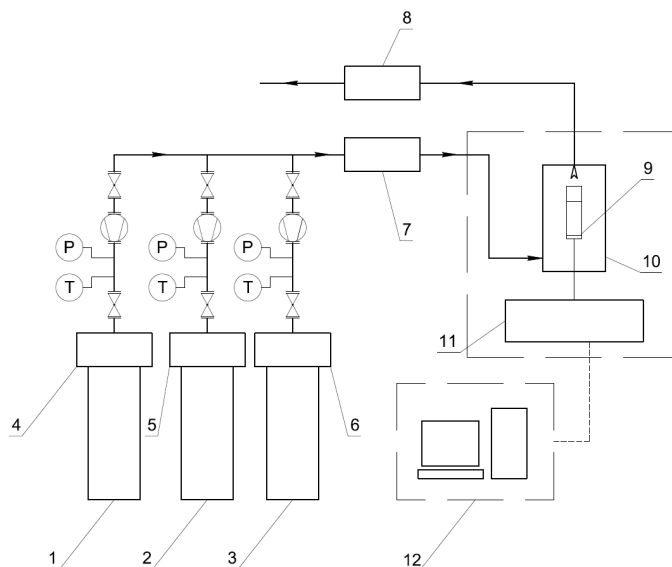


Рис.2. Принципиальная схема экспериментального стенда. 1 – баллон с  $H_2S$ ; 2 – баллон с  $N_2$ ; 3 – баллон с дополнительным газом ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $COS$ ,  $CO$ . В данном эксперименте линия дополнительного газа не использовалась); 4 – редуктор  $H_2S$ ; 5 – редуктор  $N_2$ ; 6 – редуктор дополнительного газа; 7 – газоанализатор на входе в реактор; 8 – газоанализатор на выходе из реактора; 9 – навеска с образцом ( $ZnO$ ); 10 – корпус реактора; 11 – весы; 12 – расчетный блок.

В основе расчетов лежит ламинарная модель конечных элементов [5]. Данная модель актуальна для медленных реакций, какой является реакция между оксидом цинка и сероводородом.

В общем, реакцию  $r$  в клетке  $i$  можно описать следующим уравнением:



Скорость образования компонента для всех реакций в  $i$ -й клетке описывается следующим уравнением:

$$\hat{R}_{i,r} = (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \left( k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{(\eta'_{j,r})} - k_{b,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{(\eta''_{j,r})} \right)$$

Элементарный объем расчетной сетки можно выразить, как

$$V_{Cell} = V_{solid} + V_{gas}$$

Масса твердой фазы складывается из массы оксида и сульфида цинка

$$m_{solid} = m_{ZnO} + m_{ZnS}, \text{ с другой стороны}$$

$$m_{solid} = \rho_{Solid} V_{Solid}. \quad \text{Так же}$$

$$m_{ZnO} = v'_{i,r} M_{ZnO} \text{ и } m_{ZnS} = v''_{i,r} M_{ZnS},$$

где  $M_{ZnO}$  - молярная масса оксида цинка,

$M_{ZnS}$  - молярная масса сульфида цинка.

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{\wedge N_R} R_{i,r}$$

Скорость образования компонента в  $i$ -й клетке для необратимой реакции под номером  $r$  может быть выражена, как

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma(v''_{i,r} - v'_{i,r}) \left( k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{(\eta'_{j,r} + \eta''_{j,r})} \right)$$

В необратимых реакциях  $\eta'_{j,r}$  либо  $\eta''_{j,r}$  равны 1. Скорость образования компонента в  $i$ -й клетке для обратимой реакции под номером  $r$  может быть выражена, как

Используя гидродинамический решатель Ansys Fluent рассчитывались  $vof_{Solid}$  - объемная доля твердой фазы и  $V_{Cell}$  - объем расчетной клетки. При помощи химического решателя Ansys Fluent определяли  $mf_{ZnO}$  - массовую долю оксида цинка в твердой фазе в объеме аппарата. Сравнение результатов моделирования и экспериментов [6] производилось по коэффициенту  $a$ , характеризующего количество прореагировавшего оксида цинка. Данный коэффициент может быть выражен формулой:

$$a = \left( 1 - \frac{\sum_{i=1}^N m_{ZnO}}{\sum_{i=1}^N m_{Solid}} \right) 100 = \left( 1 - \frac{\sum_{i=1}^N v'_{i,r} M_{ZnO}}{\sum_{i=1}^N (v'_{i,r} M_{ZnO} + v''_{i,r} M_{ZnS})} \right) 100$$

, где

Масса оксида цинка в клетке определяется по формуле:

$$m_{ZnO} = v_{ofSolid} V_{Cell} (mf_{ZnO} \rho_{ZnO} + (1 - mf_{ZnO}) \rho_{ZnS}) mf_{ZnO}$$

В начальный момент времени, когда реакции в клетках еще не начались значение  $a=0$ . С течением времени оксид цинка будет вступать в реакцию с сероводородом, и, следовательно,  $a$  будет расти. Расчетные значения коэффициента

$a$ , полученные для диаметров частиц 0,09 – 0,250 мм при одинаковом с экспериментом [6] расходах газа в диапазоне температур 300 – 600 °С, достаточно хорошо совпадают с экспериментальными, рис.3.

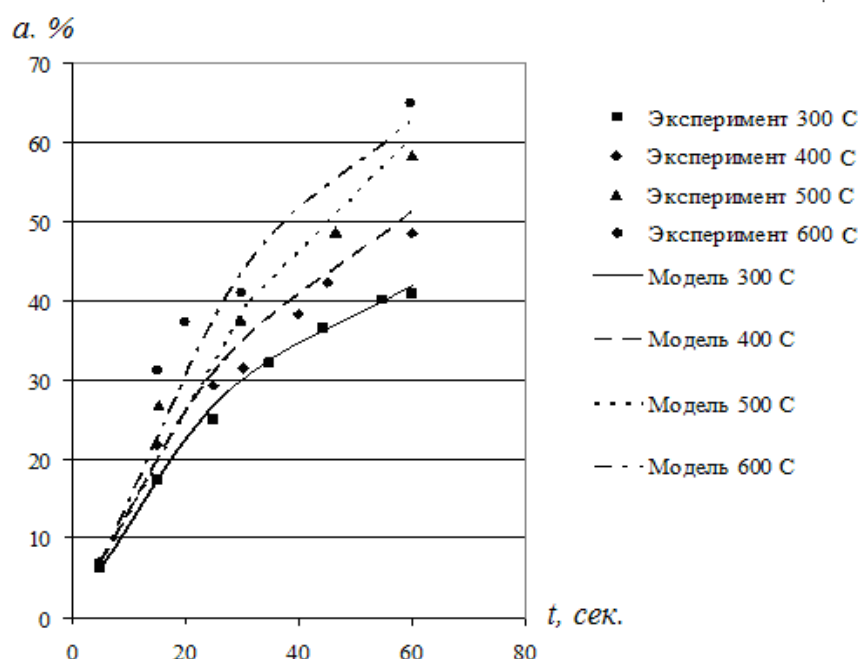


Рис.3. Расчетные зависимости концентрации прореагировавшего оксида цинка с течением времени при разных температурах в реакторе в сравнении с экспериментом [6].

Несмотря на то, что коэффициент скорости реакции на поверхности ядра оксида цинка зависит только от температуры, поток массы сероводорода идущего на образование сульфида цинка зависит от колебаний порозности слоя.

На рис.4 изображен переход слоя сорбента в псевдоожиженное состояние. На 5 секунде прекращался лишь рост высоты слоя, а колебания порозности слоя продолжались до конца опыта.

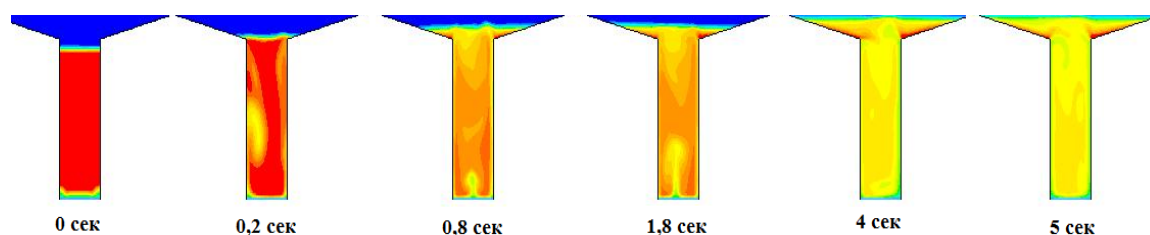


Рис.4. Распределение объемных долей твердой фазы в объеме слоя при переходе в псевдоожиженное состояние. Красному цвету соответствует значение  $v_{ofSolid} = 0,7$ ; синему – 0; желтый – 0,5; зеленый – 0,3 – 0,2.

Уравнение массообмена на поверхности ядра оксида цинка может быть выражено следующим выражением:

$$j = k_S C \frac{3(1-\varepsilon)V_{Cell}}{r} = \frac{3vof \cdot V_{Cell}}{r}$$

Расчетные значения  $vof$  в слое колеблются в пределах примерно от 0,1 до 0,7 в разных точках объема аппарата. Значение 0,1 соответствует

пузырю, 0,7 – наоборот скоплению частиц. В клетках расчетной сетки, где есть скопление частиц, концентрация сероводорода понижена, т.к. газ поглощается оксидом цинка, в пузырях концентрация сероводорода выше. Поэтому концентрация сероводорода меняется по высоте слоя, как и концентрация образующегося пара и сульфида цинка, что можно видеть на рис. 5.

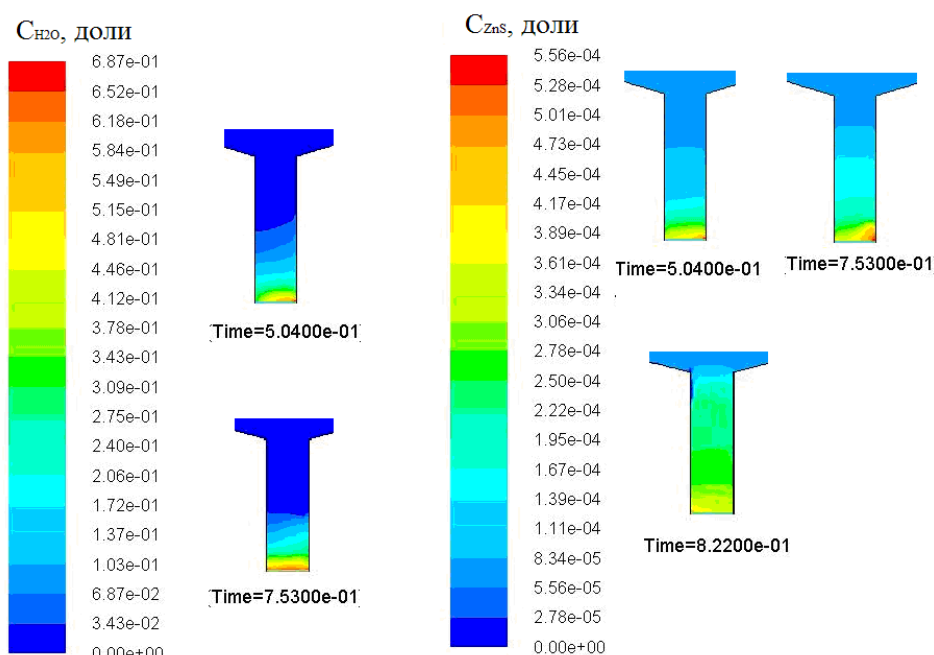


Рис.5. Распределение массовых долей водяного пара и сульфида цинка в объеме реактора с течением времени

Таким образом, выполненные расчеты позволили смоделировать физическое взаимодействие частиц сорбента и газа и определить распределение объемных долей твердой фазы и количество прореагировавшего оксида цинка с течением времени в объеме установки при различных температурах реакционного объема.

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ:

$A$ , кг/(м<sup>2</sup>с) – пред-экспоненциальный множитель;  $a$  – коэффициент определяющий количество прореагировавшего оксида цинка;  $C_{Gas}$  – доля оксида цинка на поверхности слоя газа;  $C_S$  – доля оксида цинка на поверхности ядра;  $C_{Shell}$  – доля оксида цинка на поверхности реакционного слоя,  $C_{ZnO}$ , – концентрация оксида цинка в долях;  $D_E$ , кг/(м·с) – коэффициент диффузии через

реакционный слой;  $C_{j,r}$ , моль/мг – молярная концентрация вещества  $j$  в реакции  $r$ ;

$D_g$ , кг/(м·с) – коэффициент диффузии через слой газа;  $E$ , Дж/моль – энергия активации;  $i$  – номер текущей расчетной клетки;  $j$ , кг/с – поток массы сероводорода идущего на реакцию с оксидом цинка;  $k_S$ , кг/(м<sup>2</sup>с) – коэффициент скорости реакции на поверхности ядра оксида цинка;  $k_{f,r}$ , кг/(м<sup>2</sup>с) – константа скорости прямой реакции;  $k_{b,r}$ , кг/(м<sup>2</sup>с) – константа скорости обратной реакции;

$m_{solid}$ , кг – масса твердой фазы;  $M_{ZnO}$ , кг/моль – молярная масса оксида цинка;  $M_{ZnS}$ , кг/моль – молярная масса сульфида цинка;  $m_{ZnS}$ , кг – масса сульфида цинка;  $m_{ZnO}$ , кг – масса оксида цинка;  $mf_{ZnO}$  – массовая доля оксида цинка в твердой фазе;  $M_{w,i}$ , кг/моль –

молярная масса для  $i$ -й клетки;  $N$ , шт – число расчетных клеток;  $N_R$  – количество реакций в системе;

$R$ , Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $r$ , м – радиус ядра, который уменьшается по мере протекания реакции;  $r_i$ , м – координата по горизонтали;  $R_0$ , м –

изначальный радиус частицы;  $R_{i,r}$  – скорость образования компонента в  $i$ -й клетке для реакции под номером  $r$ ;  $S$ , м<sup>2</sup> – площадь поверхности всех ядер попавших в расчетный объем,  $T$ , К – температура; Time, с – время;  $vol_{Solid}$  – объемная доля твердой фазы;  $V_{Cell}$ , м<sup>3</sup> – объем расчетной клетки;  $V_{gas}$ , м<sup>3</sup> – объем газообразной фазы;  $V_{solid}$ , м<sup>3</sup> – объем твердой фазы;  $\beta$  – степенной множитель;  $\delta$ , м –

толщина слоя газа вокруг частицы,  $\frac{dW}{d\tau}$ , кг/с –

изменение массы засыпки с течением времени;

$\epsilon$  – порозность слоя;  $\rho_{ZnO}$ , кг/м<sup>3</sup> – плотность

оксида цинка;  $\rho_{ZnS}$ , кг/м<sup>3</sup> – плотность

сульфида цинка,  $\eta'_{j,r}$  – коэффициент направления реакции  $r$  в сторону реагента  $j$ ;

$\eta''_{j,r}$  – коэффициент направления реакции  $r$  в сторону продукта  $j$ ;  $\mu_i$ , кг/моль – молярная

масса  $i$ -ой частицы;  $V'_{i,r}$ , моль –

стехиометрический коэффициент для реагента  $i$ -й клетки и реакций под номером  $r$ ;

$V''_{i,r}$ , моль – стехиометрический коэффициент для продукта  $i$ -й клетки и реакций под номером  $r$ ;

Исследование выполнено в Уральском федеральном университете за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-19-00524).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A. Giuffrida, M. Romano, G. Lozza. Thermodynamic analysis of air-blown gasification for IGCC applications // Applied Energy. № 88. 2011. 3949–3958.
2. Гордеев С.И., Вальцев Н.В., Богатова Т.Ф., Левин Е.И., Шульман В.Л., Рыжков А.Ф., Абаймов Н.А. О предпроектной проработке гибридной угольной ПГУ с воздухонагревателем // Электрические станции. № 10. 2012. с. 17 – 21.
3. Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., Рыжков А.Ф., Каграманов Ю.А., Лабинцев Е.С. Двухзонный газогенератор на воздушном дутье с псевдоожиженным слоем // Известия Томского политехнического университета. 2015. Т. 326. № 3. С. 50-57.
4. Огородникова О.М. Исследовательская функция программ CAE в технологиях CAD/CAE/CAM // Инновационное машиностроение. №01. 2012.
5. Ansys Fluent 12.0 Tutorial Guide. Ansys Inc. 2009.
6. Zhiwei Ma, Xianrong Zheng, Liping Chang, Ruiyuan He, Weiren Bao. Desulfurization kinetics of ZnO sorbent loaded on semi-coke support for hot coal gas. Journal of Natural Gas Chemistry, 21 (2012) 556–562.
7. Huilin Fan, Chunchu Li, Hanxian Guo, Kechang Xie. Microkinetics of H<sub>2</sub>S removal by zinc oxide in the presence of moist gas atmosphere // Journal of natural gas chemistry. 12. 2003. 43 – 48.
8. O. Levenshpiel. Chemical reactions engineering. New York: John Wiley&Sons. 1999.